ÜBER DAS SPECTRUM

DES

KALIUMS, NATRIUMS UND CADMIUMS

BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

VON

J. M. EDER UND E. VALENTA.

AUS DEM PHOTOCHEMISCHEN LABORATORIUM DER K. K. LEHR- UND VERSUCHSANSTALT FÜR PHOTOGRAPHIE UND REPRODUCTIONSVERFAHREN IN WIEN.

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 7. JUNI 1894.

Von den Spectren der Alkalimetalle können die Bogenspectren als völlig sichergestellt gelten, was wir den umfassenden sorgfältigen Untersuchungen von Kayser und Runge[1] zu danken haben; die Flammenspectren haben wir selbst bezüglich ihres ganzen Verlaufes im Ultraviolett eingehend studirt[2] und gezeigt. dass einige ultraviolette Hauptlinien hiebei auftreten, welche für diese Spectren der Alkalimetalle charakteristisch sind, so zwar, dass diese in der That einen weniger einfachen Bau zeigen, als man früher annahm

Bezüglich der Funkenspectren der Alkalimetalle lagen aber bisher keine vollständigen Angaben vor weil Huggins, Thalén sowie Lecoq de Boisbeaudran blos im sichtbaren Theile dieser Spectren Messungen anstellten, wogegen das violette Spectrum theilweise, das Ultraviolette gänzlich unbekannt blieb. Die Unsicherheit, welche bezüglich des Funkenspectrums der Alkalimetalle, speciell des Kaliums herrscht, erwähnten bereits Kayser und Runge (Über die Spectren und Elemente III. Berliner Akademie der Wissenschaften) daselbst heisst es: „Von Lecoq,[3] Huggins und Thalén sind im Funkenspectrum noch einige Linien beobachtet worden, welche weder Liveïng und Dewar noch wir jemals im Bogenlichte gesehen haben. Wir mussten es dahin gestellt sein lassen, ob dies wirklich zu Kalium gehörige Linien sind, die höheren Temperaturen entsprechen, oder ob sie, was wahrscheinlicher ist, von Verunreinigungen herrühren; einzelne scheinen zu Strontium zu gehören".

Lecoq's Methode eignet sich nicht gut für die Untersuchung des ultravioletten Theiles des Spectrums der Alkalimetalle, wenn Salzperlen verwendet werden, wegen des häufigen Auftretens der photographisch

---

[1] »Über die Spectren der Elemente.« Berlin, III. Abschn. 1890. (Anhang zu den Abhandl. d. kgl. preuss. Akad. d. Wiss.)

[2] Eder und Valenta, »Über den Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen im ultravioletten Spectrum.« Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. LX 1893.

[3] Lecoq de Boisbaudran, »Spectres lumineux« (Paris 1881, mit Tafeln) erhielt das Funkenspectrum von Kalium und Natrium durch Überschlagenlassen des Inductionsfunkens zwischen Platinelektroden, an deren Enden sich schmelzende Salzperlen befanden (E. u. V.).

[4] W. Huggin's untersuchte die Spectren von Kalium, Natrium und Lithium mittelst eines Spectroskopes von 6 Prismen, und benützte den Funken eines Inductoriums von ungefähr 15 englischen Meilen secundäre Spulenwickelung und eine Grove-Batterie von 2—4 Elementen, sowie Leydenerflaschen (E. u. V.).

sehr wirksamen ultravioletten Linien des Platins. Huggins [1] erkannte die störende Wirkung der Verunreinigungen des käuflichen Natriums und trachtete diese zu eliminiren, indem er sich aus reinem Chlornatrium und Quecksilber ein Natriumamalgam herstellte und den Funken zwischen diesem Amalgame und einem Platindraht überschlagen liess; auch verwendete er Wolle mit Lösungen von Na Cl und Na NO_3 befeuchtet einerseits und Platin andererseits als Elektroden, wobei einige Hauptlinien des Natriumspectrums erhalten wurden. Kaliummetall als Elektroden verwendet, ergab Huggius gute Resultate, weniger brauchbar erwies sich in diesem Falle Kaliumamalgam, da hiebei die Kaliumlinien stark zurücktraten. Kaliumsalze in wässeriger Lösung gaben viel schlechtere Resultate als Metall, weil das Vorhandensein der grossen Menge Wasserdampf die Temperatur des Funkens ungünstig beeinflusst.

In Erkenntnis der Thatsache, dass die im käuflichen Kaliummetall häufig vorhandenen Verunreinigungen sehr störend wirken können, haben wir besondere Vorsicht auf die Reinigung des Metalles verwendet und namentlich durch wiederholte sorgsam durchgeführte Destillation im Vacuum des als »chemisch rein« von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogenen Metalles, dasselbe von allen schwer flüchtigen Stoffen befreit, so dass Strontium oder ein anderes Erdalkalimetall in dem von uns zur Untersuchung verwendeten Metallen gewiss nicht vorhanden war.

Wir stellten mit den von uns gereinigten Kalium- und Natriummetall, sowohl Bogen als Funkenspectren her; die ersteren sollten nur zum Vergleiche mit den Kayser und Runge'schen Spectren dienen, deren Wellenlängen für die Kalium- und Natriumlinien wir unmittelbar für unsere weiteren Untersuchungen übernahmen.

A. Bogenspectrum des Kaliums und Natriums.

Ein lichtstarkes Bogenspectrum der Alkalimetalle ist sehr leicht herzustellen, indem man in die ausgehöhlten Kohlen einer Bogenlampe (wir benützen eine Siemens'sche Gleichstromlampe von 2—4000 Kerzen Helligkeit) Metallstücke bringt. Die Belichtungszeit ist in diesem Falle bei eng gestelltem Spalte nur wenige Secunden. Auch die Salze der Alkalien geben auf diese Art im Flammenbogen die entsprechenden Spectren mit voller Klarheit, ohne dass irgend welche Linien, die bei Verwendung der metallischen Elemente direct auftreten, ausbleiben würden (im Gegensatze zum Funkenspectrum).

Die ultravioletten Linien im Bogenspectrum des Kaliums sind sehr lichtschwach und erscheinen nur bei Gegenwart von sehr viel Kalisalzen als umgekehrte Linien. Namentlich von der Kaliumlinie $\lambda = 4870$ angefangen erscheinen die brechbaren Linien hiebei so schwach, dass sich dieselben fast der Beobachtung entziehen, wie Kayser und Runge angeben. Ferner macht sich die gleichfalls von Kayser und Runge zuerst beobachtete Erscheinung der Umkehrung der ultravioletten Kaliumlinien im Bogenspectrum geltend, wobei sich diese Linien nicht verbreitern; es mangelt deshalb der dunkle Rand seitwärts der umgekehrten Linien und sie heben sich kaum merklich vom schwachen continuirlichen Hintergrunde ab. Wir konnten die von Kayser und Runge angegebenen Kaliumlinien $\lambda = 3034 \cdot 9$, $2992 \cdot 3$, $2963 \cdot 4$, $2942 \cdot 8$ niemals beobachten, führen dieselben jedoch in unseren Tabellen über das Kaliumbogenspectrum an, da wir an der Richtigkeit der Beobachtungen Kayser und Runge's keineswegs zweifeln. Dagegen haben wir diese Linien in unserer Tabelle über das Funkenspectrum des Kaliums nicht aufgenommen, weil wir dieselben nicht wahrnehmen konnten, obschon in diesen Bezirken andere schwache Kaliumlinien ganz deutlich constatirt und gemessen werden konnten.

Das Bogenspectrum des Natriums enthält zahlreiche Linienpaare, deren Verhalten von Kayser und Runge eingehend studirt wurde. Die D-linien und die ersten ultravioletten Natriumlinien erscheinen sehr leicht und sind auch leicht umkehrbar. Die genannten Forscher beobachteten einen regelmässigen Wechsel von schärferen und minder schärferen Paaren.

---

[1] Philos. Transact., Royal Soc. London 1865, Bd. 154, S. 139.

B. Das Funkenspectrum des Kaliums und Natriums.

Das Funkenspectrum von Kalium und Natrium lässt sich durch Überschlagen des elektrischen Funkens eines kräftigen Inductoriums (unter Einschaltung einiger Leydenerflaschen) zwischen Elektroden, welche aus den genannten Metallen bestehen, leicht herstellen, wenn die Gegenwart von Sauerstoff ausgeschlossen wird; ebenso kann es erhalten werden, wenn man Elektroden aus Kohle verwendet, welche mit Lösungen der Salze oder mit geschmolzenen Alkalisalzen imprägnirt sind. Die Funkenspectren sind jedoch nicht immer gleich vollkommen ausgebildet, sondern es hängt dies von der Versuchsanordnung ab.

Unter allen Umständen ist aber das Funkenspectrum der Alkalimetalle stets viel linienreicher als dies beim Bogenspectrum der Fall ist, indem zahlreiche neue, namentlich ultraviolette Linien auftreten; auch scheint der Linienbau nicht mehr so einfach zu sein, was besonders beim Funkenspectrum des Natriums auffällt. Bei diesem Spectrum beherrschen nicht mehr die regelmässigen Doppellinien (namentlich in stärker brechbarem Theile) das Feld, wie dies beim Bogenspectrum in so auffälliger Weise der Fall ist. Das Funkenspectrum der Alkalimetalle ist viel schwieriger von genügender Helligkeit und andauernder Gleichmässigkeit zu erhalten, als das Bogenspectrum. Der Funke zwischen den Alkalimetall-Elektroden muss in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre erzeugt werden, da die geringsten Spuren von Feuchtigkeit im Wasserstoff bei den langen erforderlichen Belichtungszeiten eine merkliche Oxydation des Metalles hiebeiführen und so die Helligkeit des Funkens beeinträchtigen würden; deshalb ist es nöthig das zur Verwendung kommende Wasserstoffgas vorerst mittelst Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sorgfältig von Spuren der Feuchtigkeit zu befreien. Versucht man es, das Linienspectrum der Alkalimetalle mittels eines kräftigen Flaschenfunkens zu erzeugen, so gelingt dies bei Verwendung der Metalle stets nur schwierig, weil die Elektroden abschmelzen.[1] Deshalb gelang uns die Herstellung eines für die Spectrumphotographie genügend andauernden Funkens nur mit Hilfe eines schwächeren Inductoriums (2—5 *cm* Schlagweite des Funkens), welches mit einer einzigen Flasche verstärkt wurde. Auf diese Weise erhält man einen gleichmässig hellen Funken, welcher sich spectroskopisch gut untersuchen lässt, aber auf photographische Platten sehr schwach einwirkt, so dass die Expositionsdauer auf 6 bis 10 Stunden verlängert werden muss. Dabei erhielten wir, wenn die Centrirung nach dem mehrmals vorgenommenen Reinigen der Elektroden präcise geschah und die Temperatur eine annähernd constante blieb, Spectrumphotographien von grosser Schärfe mittels des Quarzspectrographen. Geschmolzene Alkalimetalle lassen sich in der von Lecoq angegebenen Weise (siehe auch Vogel[2]) jedoch nur unter Verwendung von Kohlenspitzen zu Funkenspectren brauchen und haben wir die Angabe Lecoq's, wornach die besten Resultate mit teigartig erweichten (statt völlig geschmolzenen) Salzen erzielt werden, bei unseren Versuchen bestätigt gefunden. Bemerkenswert ist der Umstand, dass Kalium- und Natriumsalze sich nicht gleich in dieser Beziehung verhalten. Bei Natriumsalzen erhält man gute Spectren, selbst wenn die Bunsenflamme, welche zum Erwärmen der Salze auf den Elektroden dient, zwischen diesen letzteren hindurchstreicht. Bei Kaliumsalzen dagegen ist eine etwas niedrigere Temperatur besser; wenn die Flamme plötzlich abgedreht oder ein Luftzug erzeugt wird durch den Abkühlung erfolgt, tritt ein stärkeres Leuchten des Funkens und ein Hervortreten der Linien auf.

Bei Verwendung von wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden stets nur unvollkommene Spectren erzielt, welche sich auf die Hauptlinien beschränken.

Beim Natriumspectrum, wenn dasselbe im Funken mit Kohleelektroden, gleichgiltig ob unter Verwendung von Soda- oder Chlornatriumlösung oder mittels der geschmolzenen Salze, hergestellt wurde,

---

[1] Natriumzinkelectroden, welche wir in der Weise herstellten, dass wir metallisches Zink und Natrium im Vacuum zusammenschmolzen und daraus Stäbchen schnitten, vertragen stärkere Funken an der Luft und selbst die Anwendung eines kräftigen Inductoriums mit drei Flaschen, wobei mit in zehn Minuten starke Natriumlinien erhalten werden, wobei selbstverständlich sich das Zink im Spectrum eliminirt werden muss.

[2] Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Berlin 1889, I, S. 183.

erscheint stets dominirend im sichtbaren Theile die Natriumlinie D $\left(\begin{smallmatrix}<5896\\<5890\end{smallmatrix}\right)$, dann fast ebenso stark (wenn auch nicht ganz so intensiv) die Natriumlinie $\begin{smallmatrix}<5688\\<5682\end{smallmatrix}$, welche Linien auch bei Benützung von Metallelektroden dominiren. Dagegen sind die anderen von Lecoq und Anderen beobachteten Linien des Natriumfunkenspectrums sehr schwach und fehlen beispielsweise in der Spectrumphotographie des Flaschenfunkens, welcher zwischen den mit Natriumsalzen imprägnirten Kohlen überschlägt, bei einstündiger Belichtung. Das vollständige Funkenspectrum des Natriums erhält man stets nur zwischen Metallelektroden.

Was die zu unseren Versuchen angewendeten Apparate anbelangt, so benützten wir zu den Aufnahmen des ultravioletten Theiles den in früheren Abhandlungen beschriebenen Quarzspectrographen; mit einem Cornu'schen Prisma und Linsen von 75 *cm* Brennweite; für den sichtbaren Theil dagegen wurde ein neuer Apparat (Glasspectrograph) [1] mit einem Steinheil'schen Compoundprisma grösster Dispersion und Linsen von 1 *m* focus verwendet, der für unsere Zwecke von Herrn Eugen von Gothard in ausgezeichneter Weise construirt wurde und gewissermassen eine Ergänzung der Resultate gibt, welche der Quarzspectrograph liefert.

Spectrum des Natriums.

Bezogen auf Rowland's Normalspectrum.

	Flammenspectrum Eder u. Valenta			Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta		
	λ	*i* [2]	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung
	—	—		6161·2	8	unscharf nach Roth	6161·2	8	deutlich, scharf
	—	—		6154·6	8	» » »	6154·6	8	»
D = Linie	5896·2	10	scharf	5896·2	10	umgekehrt	5896·2	10	»
	5890·2	10	»	5890·2	10		5890·2	10	»
	—	—		5688·3	8	unscharf nach Roth	5688·3	6	etwas unscharf nach Roth
	—	—		5682·9	6		5682·9	6	ziemlich schar
	—	—		5675·9	2	unscharf nach Violett	5675·9	1	undeutlich
	—	—		5670·4	2		5670·4	1	»
Grün	—	—		5153·7	6	etwas unscharf nach beiden Seiten	5153·7	5	scharf
	—	—		5149·2	6		5149·2	5	»
	—	—		4983·5	6	unscharf nach Roth	4983·5	6	»
	—	—		4979·3	6		4979·3	6	»
Blau	—	—		4752·2	4	etwas unscharf nach beiden Seiten	4752·2	2	»
	—	—		4748·4	4		4748·4	2	»
	—	—		4669·4	4	unscharf nach Roth	4669·4	3	etwas unscharf nach Roth
	—	—		4665·2	4		4665·2	3	ziemlich scharf
Indigo	—	—		—	—		4581·7	1	sehr schwach
	—	—		—	—		4573·6	1	» »
	—	—		—	—		4570·4	1	» »
	—	—		—	—		4565·2	1	» »
	—	—		—	—		4555·7	1	» »
	—	—		4546·0	2	etwas unscharf nach beiden Seiten	4546·0	2	ziemlich scharf
	—	—		4542·8	2		4542·8	2	» »
	—	—		—	—		4539·0	1	schwach
	—	—		4500·0	2	sehr unscharf	4500·0	3	etwas unscharf
	—	—		4494·3	2		4494·3	3	» »
	—	—		4423·7	1	von K. u. R. nicht gemessen blos von Liveïng u. Dewar übernommen	—	—	
	—	—		4420·2	1		—	—	
	—	—		4393·7	1	ebenso	4393·7	1	sehr undeutlich
	—	—		4390·7	1		4390·7	1	» »
Ultraviol.	—	—		—	—		3533·8	2	scharf
	—	—		3303·1	8	umgekehrt	3303·1	10	»
	3302·5	8		3302·5	8		3302.5	10	»
	—	—		—	—		3284·9	2	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3280·8	2	» »
	—	—		—	—		3212·1	2	» »
	—	—		—	—		3093·1	6	scharf
	—	—		—	—		3078·5	3	»

[1] Die nähere Beschreibung dieses Apparates werden wir in einer späteren Abhandlung geben.

[2] Die Intensität *i* der schwächsten Linie wurde = 1, jene der stärksten = 10 gesetzt.

	Flammenspectrum Eder u. Valenta			Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta		
	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
	—	—		—	—		3075·9	1	undeutlich
	—	—		—	—		3069·5	1	»
	—	—		—	—		3056·4	3	scharf
	—	—		—	—		3054·2	2	»
	—	—		—	—		3037·2	1	undeutlich
	—	—		—	—		2984·3	2	scharf
	—	—		—	—		2980·4	2	»
	—	—		—	—		2975·5	2	»
	—	—		—	—		2951·4	2	scharf
	—	—		—	—		2921·4	1	undeutlich
	—	—		—	—		2919·0	1	»
	—	—		—	—		2906·0	3	scharf
	—	—		—	—		2903·0	1	undeutlich
Ultraviol.	2852·9	2		2852·9	2	umgekehrt	2852·9	10	scharf
	—	—		—	—		2841·8	2	»
	—	—		—	—		2809·0	3	»
	—	—		2680·5	4	»	2680·5	8	»
	—	—		—	—		2672·2	1	undeutlich
	—	—		—	—		2661·9	1	»
	—	—		—	—		2612·5	2	scharf
	—	—		2594·0	2	»	2594·0	3	»
	—	—		2543·9	1	»	2543·9	1	»
	—	—		2512·2	1	»	2512·2	1	»
	—	—		—	—		2502·1	1	»
	—	—		—	—		2493·4	4	»
	—	—		—	—		2138·4	1	kehrt sich leicht um

Spectrum des Kaliums.

Bezogen auf Rowland's Normalspectrum.

	Flammenspectrum Eder u. Valenta			Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta		
	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
	7699	10	nicht scharf	7699·3	10	umgekehrt	7699·3	8	ziemlich scharf
	7666	10	»	7665·6	10	»	7665·6	8	» »
Roth	7040	1	undeutlich	—	—		—	—	
	—	—		6938·8	8		6938·8	8	scharf
	—	—		6911·2	8		6911·2	7	»
	5832	5		5832·2	4		5832·2	3	ziemlich scharf
	—	—		5812·5	2	verbreitert nach Roth	5812·5	3	» »
Gelb	5802	8		5802·0	6		5802·0	4	» »
	5783	5		5782·7	6		5782·7	3	» »
	—	—		5359·9	4		5359·9	8	» »
	5344	4		5343·4	2	verbreitert nach Roth	5343·4	1	undeutlich
	—	—		5340·1	4		5340·1	8	ziemlich scharf
	—	—		5323·6	4		5323·6	2	» »
	—	—		5112·7	2		5112·7	2	» »
	5100	3		5099·6	2	verbreitert nach Roth	5099·3	2	
	—	—		5097·8	1		—	—	
	—	—		5084·5	2		5084·5	1	sehr undeutlich
Grün	—	—		—	—		5057·4	1	» »
	—	—		—	—		5006·8	2	ziemlich deutlich
	—	—		4965·5	1		4965·5	1	undeutlich
	—	—		4956·8	1	verbreitert nach Roth	—	—	
	4950	3		4952·1	1		—	—	
	—	—		4943·1	1		4943·8	1	schwach
	—	—		4870·8	1	unscharf, von K. u. R. nicht	—	—	nicht gesehen
	—	—		4863·8	1	gemessen; blos von L.	—	—	» »
	—	—		4856·8	1	u. D. übernommen	—	—	» »
Blau	—	—		4850·8	1		—	—	» »
	—	—		—	—		4832·3	3	scharf
	—	—		4808·8	1		—	—	nicht gesehen

	Flammenspectrum Eder u. Valenta			Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta		
	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
	—	—		4803·8	1	unscharf, von K. u. R. nicht	—	—	nicht gesehen
	—	—		4796·8	1	gemessen; blos von L.	—	—	» »
	—	—		4788·8	1	u. D. übernommen	—	—	» »
Blau	—	—		—	—		4660·7	3	scharf
	—	—		—	—		4650·7	2	»
	—	—		—	—		4609·5	6	»
	—	—		—	—		4506·1	5	»
	—	—		—	—		4467·5	5	»
	—	—		—	—		4457·2	1	undeutlich
	—	—		—	—		4424·3	1	»
Indigo	—	—		—	—		4388·2	3	scharf
	—	—		—	—		4309·3	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		4305·1	2	» »
	—	—		—	—		4263·2	6	scharf
	—	—		—	—		4225·7	6	»
	—	—		—	—		4223·1	6	»
	—	—		—	—		4210·3	1	schwach
	—	—		—	—		4186·3	8	sehr deutlich
	—	—		—	—		4149·1	6	scharf
	—	—		—	—		4134·7	6	»
	—	—		—	—		4115·1	4	»
	—	—		4047·4	8	umgekehrt	4047·4	10	scharfe Doppellinie
	4045·8	10	verbr. Linie						
Violett	—	—		4044·3	8		4044·3	10	
	—	—		—	—		4040·2	1	schwach
	—	—		—	—		4026·0	1	»
	—	—		—	—		4018·8	1	sehr undeutlich
	—	—		—	—		4012·3	2	
	—	—		—	—		4001·2	6	scharf
	—	—		—	—		3995·0	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3972·6	3	» »
	—	—		—	—		3966·7	4	scharf
	—	—		—	—		3955·3	4	»
	—	—		—	—		3943·3	2	»
	—	—		—	—		3934·7	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3927·0	1	» »
	—	—		—	—		3923·8	1	» »
	—	—		—	—		3898·1	8	scharf
	—	—		—	—		3884·2	1	»
	—	—		—	—		3879·2	1	»
	—	—		—	—		3874·1	2	»
	—	—		—	—		3862·3	1	»
	—	—		—	—		3818·5	1	verbreitert
	—	—		—	—		3800·8	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3783·2	3	» »
	—	—		—	—		3767·1	1	» »
	—	—		—	—		3757·4	1	» »
	—	—		—	—		3749·1	1	» »
	—	—		—	—		3744·5	1	» »
	—	—		—	—		3739·2	1	sehr undeutlich
	—	—		—	—		3727·5	1	» »
Ultraviol.	—	—		—	—		3716·9	1	» »
	—	—		—	—		3713·2	1	» »
	—	—		—	—		3682·3	4	scharf
	—	—		—	—		3670·2	1	undeutlich
	—	—		—	—		3618·4	3	scharf
	—	—		—	—		3610·4	2	»
	—	—		—	—		3531·2	2	»
	—	—		—	—		3481·5	1	undeutlich
	—	—		—	—		3476·7	1	»
	3447·2	4	stark verbreiterte Linie	3447·5 3446·5	6 8	umgekehrt	3447·0	10	wahrscheinlich eine Doppellinie, jedoch nicht deutlich aufgelöst
	—	—		—	—		3440·5	6	scharf
	—	—		—	—		3433·8	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3421·5	1	» »
	—	—		—	—		3403·8	2	» »
	—	—		—	—		3385·4	6	scharf
	—	—		—	—		3381·4	6	»

	Flammenspectrum Eder u. Valenta			Bogenspectrum Kayser u. Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta		
	λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung	λ	*i*	Bemerkung
	—	—		—	—		3373·0	1	schwach
	—	—		—	—		3362·8	1	»
	—	—		—	—		3345·5	8	scharf
	—	—		—	—		3326·4	1	»
	—	—		—	—		3322·0	1	»
	—	—		—	—		3312·3	3	»
	—	—		—	—		3290·8	3	»
	—	—		—	—		3224·7	1	»
	—	—		—	—		3220·9	2	»
	—	—	verschwom-	3217·8	4	umgekehrt	3217·5	2	wahrscheinlich doppelt
	3217·5	1	mene Linie	3217·3	6				
	—	—		—	—		3209·0	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3202·1	1	» »
	—	—		—	—		3190·2	2	verschwommen
	—	—		—	—		3169·2	1	ziemlich scharf
	—	—		—	—		3157·5	1	» »
	—	—		—	—		3143·7	3	scharf
	—	—		—	—		3129·3	4	»
	—	—		—	—		3104·5	5	verbreitert
	—	—		3102·4	2	umgekehrt	3102·3	1	sehr schwach
	—	—		3102·2	4				
	—	—		—	—		3074·6	1	undeutlich
	—	—		—	—		3067·3	1	»
	—	—		—	—		3062·4	6	scharf
	—	—		—	—		3056·1	1	undeutlich
	—	—		—	—		3051·5	1	»
	—	—		3034·9	4	umgekehrt	—	—	
	—	—		—	—		3030·0	1	»
Ultraviol.	—	—		—	—		3023·0	1	»
	—	—		2992·3	2	»	2992·3	4	scharf
	—	—		—	—		2986·0	1	undeutlich
	—	—		2963·4	1	»	—	—	
	—	—		—	—		2938·7	1	»
	—	—		2942·8	1	»	—	—	
	—	—		—	—		2853·5	1	»
	—	—		—	—		2833·0	2	verbreitert
	—	—		—	—		2819·0	1	sehr schwach
	—	—		—	—		2780·5	1	» »
	—	—		—	—		2736·2	1	undeutlich
	—	—		—	—		2690·4	1	»
	—	—		—	—		2662·5	1	schwach
	—	—		—	—		2635·3	1	»
	—	—		—	—		2614·0	1	»
	—	—		—	—		2549·4	2	ziemlich scharf
	—	—		—	—		2440·9	1	schwach
	—	—		—	—		2379·5	1	»
	—	—		—	—		2358·9	1	undeutlich
	—	—		—	—		2350·4	1	»
	—	—		—	—		2344·7	1	»
	—	—		—	—		2341·7	1	»
	—	—		—	—		2274·4	1	»
	—	—		—	—		2268·1	1	»
	—	—		—	—		2261·8	1	sehr schwach
	—	—		—	—		2258·3	1	» »
	—	—		—	—		2254·9	1	» »
	—	—		—	—		2248·4	1	» »
	—	—		—	—		2243·5	1	» »
	—	—		—	—		2203 9	1	» »

Bevor wir näher auf die Tabellen eingehen, muss erwähnt werden, dass wir einige Linien gemeinschaftlich im Funkenspectrum des Kaliums und Natriums fanden; diese Linien gehören zum Theile, wie es sich herausstellte, dem Linienspectrum des Kohlenstoffes an und dürften wohl von Spuren von Petroleumäther herrühren, welchen wir zur Entfernung des Steinöles von den Metallstücken, die wir zur Herstellung der Elektroden verwendeten, benützten. Dieselben haften dem Kalium und Natrium sehr zähe an und werden durch den Flaschenfunken in der Wasserstoffatmosphäre zerlegt, wobei sie das Linien-

spectrum des Kohlenstoffes geben, das sich in den Hauptlinien λ = 2508, 2479, 2276 etc. deutlich erkennen lässt. Ausserdem tritt das Linienspectrum des Wasserstoffes, dessen Hauptlinsen stark verbreitert sind,[1] auf und es treten überdies noch andere dem Kalium und Natrium gemeinsame Linien hervor, deren Provenienz wir derzeit nicht genau feststellen konnten. In dem Funkenspectrum der Alkalimetalle (in einer Atmosphäre von getrocknetem reinem Wasserstoff) finden sich nämlich mit annähernd gleicher Intensität ziemlich deutliche Linien, deren Wellenlängen λ = 3190, 3149, 3143, 3135, 3129, 3074, 2918 sind,[2] deren durchschnittliche Intensität allerdings kaum mehr als 1—2 beträgt. Vielleicht sind dies Linien, welche in irgend einer Weise auf Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoff zurückzuführen sind oder dieselben gehören einem anderen Elemente an, worüber wohl noch in weiterem Verlaufe unter Heranziehung anderer Elemente in unsere Versuchsreihe Aufschluss zu erwarten ist. Als unbekannte helle umgekehrte scharfe Linie trat bei unseren Kalium- und Natriumspectren eine Linie von der Wellenlänge λ = 2536·5 auf. Wir konnten uns anfänglich die Provenienz dieser stets auftretenden Linie, welche sich von dem schwach continuirlichen Spectrum, das stets den Alkalimetallspectren zu Grunde liegt, sehr deutlich abhebt und umgekehrt ist, nicht erklären, bis eine andere Versuchsreihe über Quecksilberspectren uns die Gewissheit gab, dass die fragliche Linie eine Quecksilberlinie (ultraviolette Hauptlinie des Quecksilbers) sei, welche, selbst wenn nur ganz minimale Spuren von Quecksilber vorhanden sind, hervortritt. Unser Kalium- und Natriummetall wurde aber durch Destillation im Vacuum (mittels der Quecksilberpumpe) gereinigt, wobei trotz der langen Glasröhren, welche Pumpe und Destillationsgefäss verbanden, doch Spuren von Quecksilberdampf zu den Metallen gelangt sein dürften. Diese umgekehrte Quecksilberlinie tritt übrigens sogar dann auf, wenn im Arbeitsraume viel Quecksilber zufällig verschüttet wurde, so dass Spuren von Quecksilberdämpfen in die Umgebung des Funkens gelangen und bei der lange andauernden Belichtung Veranlassung zur Bildung der genannten Quecksilberlinie im Spectrum des Kaliums und Natriums geben.

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit zunächst dem durch uns genauer bekannt gemachten Funkenspectrum von Kalium und Natrium zu, so ergibt sich, dass wir, trotzdem wir alle fixen Verunreinigungen aus den von uns zu den Versuchen benützten Metallen ausgeschieden hatten, dennoch in sichtbarem Theile alle von Thalén im Funkenspectrum beobachteten Linien wiederfanden; wir sind daher überzeugt, dass dieser Spectroskopiker wahre Kaliumlinien beobachtet hat und dass diese Linien somit nicht einer Verunreinigung durch Strontium, wie Kayser und Runge vermuthet haben, zuzuschreiben sind.

Huggins führt allerdings einige Linien als Kaliumlinien an, welche wir als fremde Linien bezeichnen mussten und dieselben deshalb aus dem Verzeichnisse der dem Kaliumfunkenspectrum angehörigen Linien gestrichenhaben; es sind dies die Linien λ = 6305, 6246 und 6516. Von Lecoq's Linien haben wir blos λ = 5638, 5050 und 5025 nicht aufgefunden, während wir alle anderen von ihm angeführten Kaliumlinien wiederfanden.

Auffallend ist, dass sowohl beim Funken als auch beim Bogenspectrum des Kaliums, Natriums und Lithiums das continuirliche Spectrum (Blau, Violett und beim Beginne des Ultraviolett) bei Kalium stets am stärksten hervortritt, dann folgt Natrium, endlich Lithium. Der analoge Fall tritt bei unseren Photogrammen der Bunsen-Flammenreaction ein. Das Spectrum des Kaliums und Natriums ist somit nach unseren Beobachtungen, je nach der bei den Versuchen herrschenden Temperatur (Flamme, Bogenlicht, Funken) und vielleicht auch beeinflusst von der elektrischen Erregungsform nicht nur in sichtbarem Theile, wie bereits Lecoq[3] und Andere gezeugt haben, sondern noch mehr im ultravioletten Theile ein

---

1 Siehe: Eder und Valenta, »Über das Emissionsspectrum des Kohlenstoffes und Siliciums.« Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. LX, 1893.

2 Ibid. S. 258.

3 Lecoq de Boisbeaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

variables. Bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen herrschten Temperaturen von 1000 bis 100000° C, wenn wir nach E. Wiedemann[1] Folgendes annehmen:

1. Im Flammenspectrum der Bunsen'schen Leuchtgasflamme dürfte die Temperatur 1000° betragen, dieselbe richtet sich nach den verschiedenen Stellen.
2. Knallgas, circa 2000° C.
3. Elektrisches Bogenlicht, heissester Theil der positiven Kohle 3500° C.
4. Temperatur des Flaschenfunkens circa 100000° C.
5. Geisslerrohr — bei weiten Röhren und schwacher Entladung ist die Temperatur nicht viel höher, als jene zu Beginn des Versuches. In engen Röhren kann sie leicht auf 100000 °C. steigen auch ohne Einschaltung von Flaschen, mit Flaschen noch höher.[2]

Vergleichung der Linienspectren des Natriums.

1. Das Natriumspectrum bei circa 1000° C. (Flammenspectrum) weist im sichtbaren Theile blos die bekannte doppelte D-Linie auf, was zur irrigen Anschauung Veranlassung gab, das Natriumlicht sei monochromatisch; wir haben aber nachgewiesen,[3] dass dies nicht der Fall sei, da überdies noch ultraviolette Linien in diesem Spectrum auftauchen, welche mit den leicht umkehrbaren ultravioletten Natriumlinien des Bogenspectrums identisch sind und gleichzeitig auch Hauptlinien des Funkenspectrums darstellen. Es kommen jedoch nicht alle ultravioletten Hauptlinien des Bogenspectrums (beziehungsweise Funkenspectrums) im Natriumflammenspectrum vor, es fehlen, vielmehr einige der brechbarsten Hauptlinien, was auf den Umstand zurückzuführen ist, dass bei Spectren von niedriger Temperatur in der Regel die brechbarsten ultravioletten Bezirke sehr lichtarm sind.

2. Im Bogenspectrum des Natriums (Temperatur circa 3500° C) finden sich alle Linien des Flammenspectrums wieder und zwar als umgekehrte Hauptlinien; überdies treten neue Linienpaare auf (siehe Tabelle), wovon für das Auge insbesondere die grünen Linien $\lambda = 5153$ und 5149, sowie $\lambda = 4983$ und 4979 auffällig sind und auf der photographischen Platte noch einige Linien im Ultraviolett $\lambda = 3303$, 3302, sowie $\lambda = 2852$, 2680) als Hauptlinien hervortreten.

3. Im Funkenspectrum des Natriums finden sich mit Ausnahme einer zweifelhaften Doppellinie ($\lambda = 4423$ und 4420) alle Linien des Bogenspectrums wieder und zwar treten alle Hauptlinien des letzteren im ersteren gleichfalls als Hauptlinien auf. Die Umkehrungserscheinungen sind aber beim Funkenspectrum im Allgemeinen weitaus nicht so häufig auftretend, als beim Bogenspectrum. Besonders auffällig tritt das grüne Natriumlinienpaar $\lambda = \begin{cases} 5688 \\ 5682 \end{cases}$ hervor, welches bei Anwendung von thunlichst starken Flaschenfunken fasst die Helligkeit der gelben Natriumlinie D erreicht, dazu kommen insbesonders die ultravioletten Natriumlinien $\lambda = \begin{cases} 3302 \\ 3303 \end{cases}$, 3093 und 2493; andere in der Tabelle angeführte Natriumlinien sind für das Funkenspectrum neu und charakteristisch; sie fehlen im Bogenspectrum.

Vergleichung der Linienspectren des Kaliums.

1. Das Flammenspetrum des Kaliums (Temperatur circa 1000° C.) ist linienreicher als dasjenige des Natriums. Es enthält zunächst die leicht umkehrbaren Kaliumhauptlinien des Bogenspectrums,

[1] Nach einer privaten Mittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann in Erlangen, welche uns derselbe freundlichst mit Hinweis auf eine noch nicht publicirte diesbezügliche Studie machte.

[2] Wiedemann, Annal. 6. 1879, S. 298. (Über Temperaturen in Geisslerröhren.)

[3] Eder und Valenta, »Über den Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen im Ultraviolett.« Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien 1893, Bd. LX.

darunter (wie wir bereits früher nachgewiesen haben[1]) auch ultraviolette, aber nur bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 3217$, während die brechbaren ultravioletten Hauptlinien des Kaliums, welche sich im Bogen- und Funkenspectrums nachweisen lassen, fehlen. Ferners treten im Flammenspectrum noch andere, nicht »leicht umkehrbare« Hauptliniengruppen des Bogen- und Funkenspectrums auf, allerdings weniger scharf und nicht so gut auflösbar als im letzteren Falle, ja sie treten sogar gewissermassen fragmentarisch auf.

2. Im Bogenspectrum des Kaliums (Temperatur circa 3500° C.) finden sich alle Linien des Flammenspectrums wieder (mit alleiniger Ausnahme einer ganz schwachen rothen Linie $\lambda = 7040$) jedoch treten zahlreiche neue wohldefinirte Liniengruppen hiezu, darunter Hauptlinien: zum Beispiel die rothen Linien $\lambda = 6938$ und 6911 und Andere, deren Erscheinen offenbar an die hohe Temperatur, welche im elektrischen Bogen herrscht, gebunden ist.

3. Noch linienreicher als das Bogenspectrum des Kaliums ist das Funkenspectrum dieses Elementes (Temperatur 100000° C), in welchem sich alle Hauptliniengruppen des ersteren wiederfinden, ausgenommen einige sehr schwache verwaschene Gruppen (siehe Tabelle), deren Beobachtung auch im Bogenspectrum nicht mit Sicherheit möglich ist. Aber ähnlich wie beim Natrium treten im Funkenspectrum des Kaliums zahlreiche starke Linien auf, welche für das Letztere charakteristisch sind, zum Beispiel die blauen und violetten Linien $\lambda = 4609$, 4506, 4467, 4263, 4186, 4149, 4134, 4001, 3966, 3955, die ultravioletten $\lambda = 3898$, 3440, 3385, 3381, 3345 etc, etc. (siehe Tabelle).

Dem Kalium- und Natriumspectrum kommt somit die gemeinsame Eigenschaft zu, dass die Spectren bei steigender Temperatur linienreicher werden und daher vom Flammenspectrum (1000° C.) und Bogenspectrum (3500° C.) zum Funkenspectrum (100000° C.) neue Hauptlinien als Zuwachs auftauchen, während die den niederen Temperaturen entsprechenden Linien auch bei höheren Temperaturen als Hauptlinien vorhanden bleiben.

Linienspectren des Cadmiums.

Das Spectrum des Cadmiums ist bereits so oft von verschiedenen Spectroskopikern untersucht und es sind die Wellenlängen der Linien dieses Spectrums wiederholt bestimmt worden, dass es vielleicht auf den ersten Blick überflüssig erscheint, sich mit einer Neubestimmung der genannten Spectrallinien zu befassen. Es macht sich jedoch eine Unsicherheit in den Messungen der Cadmiumlinien bemerkbar, welche um so mehr fühlbar wurde, als das Cadmiumspectrum vielfach als Normalspectrum bei optischen Untersuchungen benützt wird und man nach dem Vorgange Mascart's[2] einzelne zur Orientirung besonders günstige Linien dieses Spectrums mit besonderen Nummern versah. Diese Nummerirung hat den Zweck, bestimmte Gegenden des Spectrums darnach zu bezeichnen und ist auch in die meisten Lehrbücher der Optik und Spectralanalyse übergegangen.

Wir werden nun den Nachweis führen, dass in der Numerirung dieser Linien und der Zuerkennung der betreffenden Wellenlängen eine Unordnung eingetreten ist, welche in dem eigenthümlichen Verhalten des Cadmiumspectrums je nach den verschiedenen Temperaturen der Lichtquellen (Flamme, Bogen, Funke) seinen Grund hat.

Das Funkenspectrum des Cadmiums ist von dessen Bogenspectrum sehr verschieden. Kayser und Runge, welche das letztere genau untersuchten,[3] sagen sehr zutreffend: »Beim Cadmiumspectrum zeigt sich in noch höherem Grade dasjenige, was schon beim Zinkspectrum bemerkt wurde, dass nämlich ein Vergleich zwischen Funken- und Bogenspectrum unmöglich wird, die Spectren sind vollkommen verschieden und haben im Wesentlichen nur die Triplets gemeinsam«. Wenn auch das Bogenspectrum von Kayser

---

1 Ibid.

2 Von Huggins, Kirchhoff, Thalén, Lecoq, Mascart, Cornu, Lockyer, Liveing & Dewar, Hartley und Adeney, Bell, Ames, Kayser und Runge.

3 »Über Spectren der Elemente.« Berlin 1891, Verlag der königl. Akademie der Wissenschaften. IV. Abschn. S. 39.

und Runge, sowie von Ames sehr gut untersucht wurde, so liegen über das Funkenspectrum nur fragmentarische Beobachtungen vor. Die ersten genauen Bestimmungen in sichtbarem Theile rühren von Thalén her. Hartley und Adeney photographirten das ultraviolette Funkenspectrum des Cadmiums und bestimmten die Wellenlängen der Haupt- und Nebenlinien; zu Beginn des Ultraviolett sind die Messungen lückenhaft; Bell gab nur die Wellenlängen einiger Hauptlinien und seine Tabelle[1] lässt viele charakteristische Linien vermissen.[2] Die älteren weniger genauen Messungen von Mascart, welche sich auf das Funkenspectrum des Cadmiums beziehen, haben insoferne Interesse, als sich daselbst die erwähnten Liniennummerirungen finden, welche später in die Fachliteratur übergingen.

Im Bogenspectrum finden sich aber mehrfache Liniengruppen, deren Hauptlinien nahe neben anderen Hauptlinien des Cadmiumfunkenspectrums fallen, so dass dieselben Verwechslungen ausgesetzt waren.

Der Grund dieser Verwechslung liegt in eigenthümlichen von uns beobachteten Erscheinungen, dass das Cadmium zum Beispiel eine Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 4415 \cdot 9 \\ 4413 \cdot 2 \end{cases}$ aufweist, deren brechbarere Componente im Bogenspectrum eine starke Hauptlinie repräsentiert, während die weniger brechbare fast unsichtbar ist, wogegen im Funkenspectrum des Cadmiums die Intensitätverhältnisse der beiden Linien sich geradezu umkehren. Dieses Verhalten war bis jetzt unbekannt und man nahm allgemein an, dass die Cadmiumlinie Mascarts (Funkenspectrum) $\lambda = 4414 \cdot 5$ (nach Thalén $\lambda = 4415 \cdot 6$) identisch mit der Linie des Cadmiumbogenspectrums $\lambda = 4413 \cdot 2$ (Kayser und Runge) sei[3] und erstere einen ungenauen Werth der damit identischen letzteren Linien darstellt, trotzdem diese Linien um fast drei Angström'sche Einheiten differiren. Es ist aber unzulässig, die Mascart'sche Cadmiumlinie Nr. 7 der Linie $\lambda = 4413 \cdot 2$ des Bogenspectrums gleichzusetzen, vielmehr ist dieselbe mit der Cadmiumlinie $\lambda = 4415 \cdot 9$[4] identisch. In ähnlicher Weise sind nach anderen Gruppen von Cadmiumlinien, welche im Bogenspectrum einerseits und im Funkenspectrum anderseits benachbart sind, verwechselt worden, zum Beispiel die Doppellinie im Cadmiumfunkenspectrum Nr. 8 ($\lambda = \left\langle \begin{matrix} 3988 \cdot 4 \\ 3984 \cdot 7 \end{matrix} \right)$, welche im Bogenspectrum fehlt, wurde mit der letzteren allein auftretenden Linie $\lambda = 3981 \cdot 9$ verwechselt.

Daraus ergibt sich die Nothwendigkeit, die Mascartsche Nummerirung der Cadmiumlinien neu sicherzustellen, was wir in der nachfolgenden Tabelle gethan haben, indem wir die Linien des Funkenspectrums neu ausmassen, dagegen für das Bogenspectrum uns den Kayser'- und Runge'schen Zahlen bedienten. Die Cornu'schen Cadmiumlinien Nr. 22 und 26 sind sowohl im Bogen- als auch im Funkenspectrum leicht zu finden, dagegen sind die Nummern 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21 bis jetzt noch keiner Cadmiumlinie zuerkannt worden, weshalb wir (um diese Lücke in der Mascart-Cornu'schen Tabelle zu ergänzen) entsprechende Hauptlinie des Cadmiumspectrums mit diesen Nummern belegten. Einige Doppellinien, welche Mascart seinerzeit nicht auflösen konnte, haben wir mit *a* und *b* bezeichnet, um uns mit den Hauptnummern thunlichst an Mascart's Originalnummerirung zu halten.[5] Auf diese Weise enstand folgende Tabelle:

---

1 Siehe Watts, Index of Spectra, 1889, Appendix, S. 209.

2 Die Bell'schen Bestimmungen der Wellenlängen im Cadmiumspectrum erreichen jedoch an Genauigkeit nicht jene von Ames, Kayser und Runge.

3 Auch Kayser und Runge machten diese Annahme.

4 Bezogen auf das Rowland'sche Normalspectrum.

5 Verzeichniss der Mascart'schen Originalnumerirungen und der von ihm bestimmten Wellenlängen der Cadmium-Linien:

Nr. 1	6437·0	Nr. 7	4414·5	Nr. 17	2743·4
» 2	5377·1	» 8	3985·6	» 18	2574·2
» 3	5336·3	» 9	3607·5	» 23	2318·3
» 4	5084·4	» 10	3464·5	» 24	2265·6
» 5	4798·6	» 11	3403·0	» 25	2217·1
» 6	4676·5	» 12	3287·5		

Watts, Index of Spectra, 1889, S. 22.

Nummer	Funkenspectrum: Wellenlängen, bezogen auf Rowland's Normalspectrum von Eder und Valenta	Funkenspectrum: Intensität *	Funkenspectrum: Nummerirung wurde ertheilt von	Bogenspectrum: Analoge Linien im Cadmium-bogen-spectrum	Bogenspectrum: Intensität	Anmerkung
1	6439·3	10	Mascart	fehlt!	—	
2	5379·3	10	»	»	—	
3	5338·6	10	»	»	—	
4	5086·1	10	»	5086·1	10	Umgekehrt im Bogenspectrum
5	4800·1	10	»	4800·1	10	» » »
6	4678·4	10	»	4678·4	10	» » »
7	4415·9	10	»	äusserst schwach oder fehlend	—	
8 a	3988·4	4	Eder u. Valenta	fehlt!	—	Mascart führt sie nur als einfache Linie
8 b	3984·7	3		»	—	
9 a	3613·0	8	» »	3613·0	8	Umgekehrt im Bogen, Mascart führt sie nur als einfache Linie
9 b	3610·7	10		3610·7	10	
10 a	3467·8	10	» »	3467·8	10	Umgekehrt im Bogen, Mascart führt sie nur als einfache Linie
10 b	3466·3	10		3466·3	10	
11	3403·7	10	Mascart	3403·7	10	Umgekehrt im Bogen
12 a	3285·8	4	Eder u. Valenta	fehlt!	—	Mascart führt sie nur als einfache Linie
12 b	3283·6	4		»	—	
13	3133·3	8	» »	3133·3	8	
14 a	3085·4	5	» »	fehlt!	—	
14 b	3081·0	5		3081·0	6	
15	2980·8	10	» »	2980·8	8	
16	2837·0	8	» »	2837·0	8	Umgekehrt im Bogenspectrum
17	2748·7	10	Mascart	2748·7	2	
18	2573·1	10	»	2573·1	4	
19	2499·9	3	Eder u. Valenta	fehlt!	—	
20	2470·0	4	» »	»	—	
21	2418·9	4	» »	»	—	
22	2321·3	8	Cornu	2321·2	1	
23	2313·0	10	Mascart	2313·0	4	
24	2265·1	10	»	2265·1	4	Im Bogen und im Funken umgekehrt
25	2194·7	5	Cornu	2194·7	1	
26	2144·5	5	»	2144·5	4	» » » » » »
27	2111·6	2	Eder u. Valenta	fehlt!	—	

* Die Intensität der schwächsten Linie wurde = 1, jene der stärksten = 10 gesetzt.

Wir beschränkten uns jedoch nicht auf die Ausmessung der nummerirten Cadmiumlinien, sondern untersuchten das ganze Cadmiumspectrum, indem wir unsere Messungen auf Kayser'- und Runge'sche Zahlen bezogen (verglichen mit Zn, Pb, Sn, Tl, Fe und im brechbarsten Theile mit Cu), somit die nachstehende Tabelle auf das Rowland'sche Normalspectrum bezogen erscheint. Bis zur Cadmiumlinie Nr. 9 bedienten wir uns bei den Aufnahmen unseres Glasspectrographen (siehe oben). Von der Cd-Linie Nr. 9 bis Nr. 27 wurden die Linien mittels des Quarzspectrographen photographisch aufgenommen. Nachfolgende Tabelle gibt das vollkommene Spectrum des Cadmiums, sowohl für das elektrische Bogenlicht, als auch für den Funken (ersteres nach Kayser und Runge, letzteres nach unseren eigenen Untersuchungen). Bei den Cadmiumlinien, welche dem Bogen entsprechen, setzten wir unmittelbar die Kayser'- und Runge'schen Ziffern; doch überzeugten wir uns zuvor, ob dieselben Linien in einem von uns photographirten Bogenspectrum enthalten seien, was in der That der Fall war. Dieselben Ziffern nahmen wir für die damit coincidirenden Linien des Cadmiumfunkenspectrums und berechneten die übrigen Linien neu.

Spectrum des Cadmiums.

Bezogen auf Rowland's Normalspectrum.

	Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta				Frühere Beobachtungen
	λ	i	Bemerkung	Nr.	λ	i	Bemerkung	
Roth	—	—			6467·4	2	scharf	6466·3 Thalén
	—	—		1	6439·3	10	lange Linie (scharf)	6438·3 » 6438·8 Bell.
Oran.	—	—			6057·7	2	scharf	6056·7 »
	—	—			6004·7	2	»	6003·7 »
	—	—			5958·7	2	»	5957·7 »
	—	—			5914.1	2	»	5913·1 »
	—	—			5791·1	2	»	5790·1 »
	—	—			5688·2	4	»	5687·1 »
	—	—			5663·6	1	sehr schwach	
	—	—			5640·6	1	» »	
Gelb	—	—			5611·6	1	» »	
	—	—			5490·2	6	scharf	5489·1 »
	—	—			5472·5	6	»	5471·2 »
	—	—			5391·1	2	»	
	—	—		2	5379·3	10	lange Linie	5378·2 » 5379·2 Bell.
	—	—		3	5338·6	10	» »	5337·7 » 5338·5 »
	—	—			5308·2	1	schwach	
	—	—			5305·1	3	scharf	
	—	—			5203·9	1	schwach	
Grün	—	—			5174·3	3	scharf	
	5154·9	6	unscharf nach Roth		5155·2	1	»	5153·2 »
	5086·1	10	umgekehrt	4	5086·1	10	lange Linie	5085·1 » 5086·1 »
	—	—			5026·5	1	schwach	
	—	—			4854·7	2	scharf	
	4800·1	10	»	5	4800·1	10	lange Linie	4799·1 » 4799·0 Hartley u. Adeney 4800·2 Bell.
	—	—			4783·6	1	» »	
	—	—			4707·3	2	» »	
	—	—			4693·7	2	» »	
Blau	4678·4	10	»	6	4678·4	10	scharf (lange Linie)	4677·0 Thal., 4678·4 Bell. 4676·7 Hartley u. Adeney
	4662·7	8	verbreitert nach Roth		4662·7	3	»	
	—	—			4646·5	1	sehr schwach	
	—	—			4634·8	1	» »	
	—	—			4631·3	1	» »	
	—	—			4600·0	1	verwaschen	
	—	—			4581·9	1	sehr schwach	
	—	—			4541·6	1	»	
	—	—			4521·4	1	»	
	—	—			4491·3	1	»	
	—	—			4487·8	1	»	
	—	—			4443·4	2	deutlich, scharf (l. Linie)	
	4415·9	1	äusserst schwach [1]	7	4415·9	10	Hauptlinie (scharf)	4415·6 Thal., 4414·2 Bell. 4414·5 Hartley u. Ad.
Indig.	4413·2	6	verbreitert nach Roth [2]		4413·2	2	schwache Linie	
	—	—			4403·5	1	schwach	
	—	—			4393·5	1	»	
	4307·0	4	verbreitert		—	—		
	—	—			4293·9	2	ziemlich scharf	
	—	—			4272·9	3	scharf	
	—	—			4271·2	3	»	
	—	—			4245·8	4	»	
	—	—			4226·6	1	undeutlich	
	—	—			4217·1	6	scharf	4215·3 Hartley u. Adeney
	—	—			4214·0	2	ziemlich scharf	
	—	—			4191·8	4	» »	
	—	—			4177·5	2	» »	
Viol.	—	—			4171·6	2	» »	
	—	—			4163·9	2		
	—	—			4158·1	5	» »	4158·0 Hartley u. Adeney
	—	—			4142·1	4	» »	4141·0 » »
	—	—			4139·8	2	» »	
	—	—			4136·9	1	undeutlich	

[1] Von Kayser und Runge nicht beobachtet, aber von uns im Bogenspectrum als sehr schwache Linie erkannt.

[2] Von Kayser und Runge irrthümlich als »Cd Nr. 7« bezeichnet.

	Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta				Frühere Beobachtungen
	λ	i	Bemerkung	Nr.	λ	i	Bemerkung	
	—	—			4134·3	1	undeutlich	
	—	—			4130·9	1	»	
	—	—			4127·1	6	scharf	4127·4 Hartley u. Adeney
	—	—			4116·8	3	»	4115·2 » »
	—	—			4114.7	5	»	
	—	—			4112·8	1	sehr schwach	
	—	—			4102·6	1	» »	
	—	—			4095·0	7	scharf	
	—	—			4092·5	3	ziemlich scharf	
	—	—			4083·9	1	schwach	
	—	—			4077·4	1	»	
	—	—			4075·8	1	»	
	—	—			4072·1	1	»	
	—	—			4068·8	1	»	
	—	—			4066·3	1	»	
	—	—			4064·1	1	»	
	—	—			4057·7	5	scharf	
	—	—			4054·0	1	unscharf	
	—	—			4049·1	3	ziemlich scharf	
	—	—			4044·7	3	» »	
Violett	—	—			4038·6	1	undeutlich	
	—	—			4035·1	3	ziemlich scharf	
	—	—			4029·2	1	sehr schwach	
	—	—			4023·3	1	» »	
	—	—			4018·5	2	etwas unscharf	
	—	—			4014·8	1	schwach, undeutlich	
	—	—			4009·2	1	» »	
	—	—			4006·0	1	» »	
	—	—			3994·1	3	ziemlich scharf	
	—	—			3992·0	4	» »	
	—	—		8 a	3988·4	5	» »	3987·6 Hartley u. Adeney
	—	—		8 b	3984·7	3	» »	
	3981·9	2	verbreitert nach Roth [1]		—	—		
	—	—			3977·8	6	» »	3976·3 » »
	—	—			3976·8	6	» »	3974·5 » »
	—	—			3958.9	7	» »	
	—	—			3951·0	3	» »	
	—	—			3945·7	1	sehr schwach	
	—	—			3940·4	8	ziemlich scharf	3940·0 » »
	—	—			3935·7	3	» »	
	—	—			3919·6	4	» »	
	—	—			3910·5	1	undeutlich	
	—	—			3902·9	1	»	
	—	—			3899·4	2	ziemlich scharf	
	—	—			3889·8	1	sehr schwach	
	—	—			3865·4	2	ziemlich scharf	
	—	—			3852·3	4	» »	3851·0 Hartley u. Adeney
	—	—			3848·2	2	» »	
	—	—			3843·8	2	» »	
	—	—			3840·6	2	» »	
	—	—			3837·9	2	» »	
	—	—			3808·2	3	» »	3810·0 » »
	3729·2	4	verbreitert nach Roth					
Ultraviolett	3649·7	2	» » »					3682·6 » »
	3614·6	4			3614·6	2	schwach	
	3613·0	8	umgekehrt	9 a	3613·0	8	lange Linie (scharf)	3611·8 H. u. A., 3611·8 Bell.
	3610·7	10	»	9 b	3610·7	10	» » »	3609·6 » 3609·4 »
	3595·6	1			—	—	fehlt oder sehr schwach	
	—	—			3535·8	5		3535·0 » 3534·7 »
	3500·1	4	verbreitert nach Roth		3501·2	1	verschwommen	
	—	—			3499·3	1	»	3498·2 »
	3467·8	8	umgekehrt	10 a	3467·8	10	lange Linie	3466·8 » 3466·7 »
	3466·3	10	»	10 b	3466·3	10	» »	3465·4 » 3465·2 »
	3403·7	10	»	11	3403·7	10	» »	3402·9 » 3402·7 »
	—	—			—	—		3384·7 Hartley u. Adeney
	3299·1	4			3299·1	1		
	—	—		12 a	3285·8	4	etwas unscharf	3285·3 » »
	—	—		12 b	3283·6	4	» »	3282·9 » »
	—	—			3276·9	3	» »	3276·4 » »

[1] Von Kayser und Runge irrthümlich als »Cd Nr. 8« bezeichnet.

	Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta				Frühere Beobachtungen
	λ	*i*	Bemerkung	Nr.	λ	*i*	Bemerkung	
Ultraviolett	—	—			3264·2	2	etwas unscharf	3264·1 Hartley u. Adeney
	3261·2	10	umgekehrt		3261·2	8	lange Linie (scharf)	3260·2 » »
	3252·6	8	verbreitert nach Roth		3252·6	7	» » »	3251·8 » »
	—	—			3250·5	7	» » »	3249·5 » »
	—	—			3236·4	2	undeutlich	3233·6 » »
	—	—			—	—		3222·6 » »
	—	—			3221·3	1	nicht sehr scharf	3219·9 » »
	—	—			3217·8	3	» » »	3216·0 » »
	—	—			3212·0	1	» » »	3211·8 » »
	—	—			3209·9	3	» » »	3209·0 » »
	—	—			3201·8	1	» » »	3200·6 » »
	—	—			3197·5	1	» » »	3196·8 » »
	—	—			3196·2	1	» » »	3194·9 » »
	—	—			3185·4	4	» » »	3185·1 » »
	—	—			3182·8	1	» » »	3181·5 » »
	—	—			3178·5	1	» » »	3177·9 » »
	—	—			3176·7	1	» » »	3176·1 » »
	—	—			3173·8	3	vielleicht doppelt	3172·9 » »
	—	—			3161·6	4	nicht sehr scharf	3161·0 » »
	—	—			3157·1	3	» » »	3156·0 » »
	—	—			3153·6	1	» » »	3152·7 » »
	—	—			3141·2	1	» » »	
	3133·3	8	unscharf nach Roth	13	3133·3	8	lange Linie (scharf)	3132·5 » »
	—	—			3129·5	4	ziemlich scharf	3129·6 » »
	—	—			3124·8	3	» »	3123·6 » »
	—	—			3122·2	3	» »	3120·9 » »
	—	—			3119·2	3	» »	3117·8 » »
	—	—			3113·5	2	» »	3112·0 » »
	—	—			3095·9	5	» »	3095·0 » »
	—	—			3093·0	1	sehr schwach	
	—	—			3089·3	2		3090·5 » »
	—	—			—	—		3087·7 » »
	—	—		14 a	3085·4	5	scharf	3084·3 H. u. A., 3084·3 Bell.
	3081·0	6	» » »	14 b	3081·0	5	lange Linie (scharf)	3080·2 »
	—	—			3077·3	1		3076·7 »
	—	—			—	—		3073·2 »
	—	—			3068·9	3		3067·8 »
	—	—			3065·0	4		3064·0 »
	—	—			3059·5	3		3058·4 »
	—	—			4053·2	3		3052·3 »
	—	—			3048·9	3		3048·2 »
	—	—			3035·8	1		3034·9 »
	—	—			3024·8	1	undeutlich	3023·8 »
	—	—			3017·2	3		3016·1 »
	—	—			3014·1	1		3013·8 »
	—	—			3011·4	1	verschwommen	
	—	—			3008·7	1		
	—	—			3007·2	1	»	
	3005·5	1	» » »		—	—		
	—	—			3003·8	1	»	3002 5 »
	—	—			2996·2	5		2994·8 »
	—	—			2987·3	2		2986·1 »
	2981·5	4	umgekehrt		—	—		
	2980·8	8	»	15	2980·8	10	lange Linie (scharf)	2979·9 H. u. A., 2979·9 Bell.
	—	—			2971·8	2		2970·2 Hartley u. Adeney
					2964·6	1	verschwommen	2964·5 » »
	2961·6	4	unscharf nach Violett		2961·8	2	verbreitert nach Violett	
	—	—			2952·4	2		2951·4 » »
	—	—			2948·9	4		2947·1 » »
					2926·6	1		
	2908·9	1	unscharf nach Roth		2910·9	4		2909·9 » »
	2903·2	1	»		—	—		
	2881·3	4	umgekehrt		2893·7	1		
	2880·9	8	»		2880·9	10	lange Linie, verbreitert	2880·1 H. u. A., 2880·3 Bell.
	2868·4	6	verbreitert nach Roth		2868·4	5	» »	2868·0 Hartley u. Adeney
	2862·4	4	» » Violett		2862·0	2		
	2837·0	8	umgekehrt	16	2837·0	8	» »	2836·1 H. u. A., 2836·5 Bell.
	—	—			2834·4	3		2833·0 Hartley u. Adeney
	—	—			—	—		2832·3 » »
	—	—			2823·9	1	sehr schwach	

	Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta				Frühere Beobachtungen
	λ	*i*	Bemerkung	Nr.	λ	*i*	Bemerkung	
Ultraviolett	2818·7	2	verbreitert nach Violett		2818·5	1	sehr schwach	
	—	—			—	—		2807·3 Hartley u. Adeney
	—	—			2805·5	2		2804·0 » »
	—	—			2802·7	1		
	—	—			2795·7	2		
	—	—			2780·1	1		2779·8 » »
	2775·1	6	» » Roth		2775·1	6	lange Linie	
	—	—			2773·1	1	verschwommen	2774·5 » »
	—	—			2767·2	2		2766·5 » »
	2764·3	2	umgekehrt		2764·3	4	lange Linie	2763·1 » »
	2764·0	6	»		—	—		
	2756·7	2			2757·1	1		
	2748·7	2	verbreitert nach Roth	17	2748·7	10	» »	2747.7 H. u. A., 2748·5 Bell.
	2734·0	4	» » »		2734·0	3		
	—	—			2726·9	2		2726·9 Hertley u. Adeney
	2712·7				2712·0			
	—	—			2706·9	2		2706·0 » »
	2677·7	8	sehr unscharf		2677·7	8	» »	2677·2 » »
	2670·8	2			2671·0	2		
	—	—			2668·3	2		
	2660·5	4	verbreitert nach Roth		2660·5	1		2658·5 » »
	2657·1	2	» » »		—	—		
	2654·7	1	sehr unscharf		—	—		
	—	—			—	—		2649·4 » »
	—	—			—	—		2645·4 » »
	2639·6	6	umgekehrt		2639·8	3	verbreitert	2639·7 » »
	—	—			—	—		2639·5 » »
	—	—			—	—		2635·3 » »
	2632·3	2	unscharf nach Roth		2633·1	1	verschwommen	2632·7 » »
	—	—			—	—		2632·3 » »
	—	—			—	—		2630·2 » »
	2629·2	4	» » »		2629·7	1		2629·1 » »
	—	—			—	—		2624·8 » »
	—	—			2619·1	2		2618·0 » »
	—	—			—	—		2614·0 » »
	—	—			—	—		2611·0 » »
	2602·0	2	sehr unscharf		2602·0	1	sehr verschwommen	2600·8 » »
	—	—			—	—		2598·8 » »
	—	—			—	—		2595·3 » »
	2592·1	2	unscharf nach Roth		2592·3	1	sehr schwach	2592·0 » »
	—	—			—	—		2587·8 » »
	—	—			—	—		2585·0 » »
	2582·9	1	»		—	—		
	2580·3	2	sehr unscharf		2580·5	1	» »	
	2573·1	4		18	2573·1	10	lange Linie	2572·2 H. u. A., 2573·0 Bell.
	—	—			—	—		2563·2 Hartley u. Adeney
	—	—			—	—		2557·4 » »
	—	—			—	—		2555·0 » »
	2553·6	4	unscharf nach Roth		2552·2	5		2551·6 » »
	—	—			2546·5	1	äusserst schwach	2547·2 H. u. A., 2546·4 Bell.
	2544·8	2	»		2544·9	1	» »	2544·5 Hartley u. Adeney
	2525·6	1	sehr unscharf		—	—		
	2521·7	1	» »		—	—		
	2507·9	1	» »		—	—		
	—	—		19	2499·9	3		2499·6 » »
	—	—			2495·5	1		
	—	—			2487·9	3		2488·2 » »
	—	—			2478·7	2	fraglich, ob zu Cd gehörig	
	2474·2	1	» »		—	—		
	—	—		20	2470·0	4		2469·3 » »
	—	—			2446·1	2	» » » » »	
	—	—			2433·8	1		
	—	—			2426·6	1	sehr schwach	
	—	—			2423·9	1	verschwommen	
	—	—		21	2418·9	4		2418·5 » »
	—	—			2418·6	1		
	—	—			2411·2	1	»	
	—	—			2377·0	2		2377·3 » »
	—	—			2375·0	1		2376·6 » »

	Bogenspectrum Kayser und Runge			Funkenspectrum Eder und Valenta				Frühere Beobachtungen
	λ	*i*	Bemerkung	Nr.	λ	*i*	Bemerkung	
Ultraviolett	—	—			2355·4	1		
	—	—			2350·5	1		
	—	—			2343·5	1		
	—	—			2333·2	1	sehr schwach	
	2329·4	8	umgekehrt		2329·4	7	lange Linie	2329·5 H. u. A., 2329·2 Bell.
	2321·2	1		22	2321·2	8	» »	2321·6 » 2321·1 »
	2313·0	4		23	2313·0	10	» » verbreitert	2313·6 » 2312·8 »
	2306·7	4	umgekehrt		2306·7	5	lange Linie	2307·0 H. u. A.
	2288·1	10	breit, umgekehrt		2288·1	10	» » umgekehrt	2288·9 » 2288·0 »
	2267·5	4	umgekehrt		2267·5	3	» »	2268·6 »
	2265·1	4	»		2265·1	10	» » umgekehrt	2265·9 » 2264·9 » }*
	2262·4	1			—	—		2264·4 » }*
	—	—			2248·7	1		2249·2 Hartley u. Adeney
	2239·9	6	»		2239·9	3	» »	2241·4 » »
	—	—			2228·1	1	verschwommen	2227·0 » »
	—	—			2224·3	3	»	
	—	—			2204·0	1	» umgekehrt	2206·2 » »
	2194·7	1		25	2194·7	5	lange Linie	2196·4 H. u. A, 2194·0 Bell.
	—	—			2187·9	1		
	—	—			2183·1	1		
	2170·1	1			2168·8	1	verschwommen	
	2144·5	4		26	2144·5	5	lange Linie, umgekehrt	2146·8 » 2143·8 »
	—	—	»		2111·6	2		2111·5 Hartley u. Adeney

* Bell hielt wahrscheinlich die umgekehrte, rechts und links mit einem schwarzen Rande versehene Cadmium-Linie (λ = 2265·1) irrthümlich für eine Doppel-Linie. (E. u. V.)

Das Funkenspectrum des Cadmiums wurde mittels eines kräftigen Flaschenfunkens erzeugt; die Cadmiumelektroden waren aus vollkommen reinem, von Herrn Professor Dr. Kahlbaum in Basel in Vacuum destillirten Cadmium, sowie zum Vergleiche mit »chemisch reinem« Cadmium aus der chemischen Fabrik von Dr. Schuchard in Goerlitz hergestellt, welches sich mit Ausnahme einer geringen Spur von Zink als rein erwies. Das Funkenspectrum erzeugten wir an der Luft; zur Bestimmung der weniger brechbaren Cd-Linien liessen wir den Funken zwischen den Cd-Elektroden in einer Atmosphäre von Wasserstoff (bei Atmosphärendruck) überschlagen, wobei manche feine, neue Cd-Linien deutlich sichtbar werden, welche von dem stark entwickelten, linienreichen »Luftspectrum« sonst verdeckt werden. Von $\lambda < 3600$ ist das letztere wenig störend.

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, sind die auffälligen Differenzen zwischen Bogen- und Funkenspectrum des Cadmiums thätsächlich vorhanden und nicht etwa auf Schwankungen in den Beobachtungsmodalitäten oder ungenaue Beobachtungen zurückzuführen.

Es kommt somit dem Cadmium im Bogen (Temperatur circa 3500° C.) entschieden ein anderes Spectrum zu, als dem Cadmium im starken Flaschenfunken (Temperatur circa 100000° C. und relativ geringe Dampfmenge). Die beiden Spectren verhalten sich unter sich anders, als die Spectren von Kalium und Natrium bei verschiedenen Temperaturen; während bei den letzteren Metallen mit steigender Temperatur im Grossen und Ganzen nur ein Zuwachs von neuen Linien auftritt, ist bei Cadmium ein durchgreifender Unterschied zu constatiren, indem Hauptlinien des Bogenspectrums im Funkenspectrum fehlen oder mit sehr geringer Intensität auftreten und umgekehrt. [1]

Die allgemein herrschende Ansicht zur Erklärung solcher Phänomene besteht darin, dass man in dem einen Falle ein Spectrum, welches durch das Molecul veranlasst werde, vor sich habe, während bei steigender Temperatur das Atomspectrum auftritt. Jedoch gerade diese Annahme steht mit den Ergebnissen der Dampfdichte-Bestimmungen des Cadmiums im Widerspruche, nach welchen die Dampfdichte dem Atomgewichte so nahe kommt, dass man annimmt, der Dampf des Cadmiums bestehe nur aus Atomen. [2]

[1] Diese Erscheinungen müssen auch bei Rückschlüssen über die Anwesenheit von Metallen in der Sonne wohl beachtet werden.

[2] Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie, II. Aufl. 1891, Bd. I, S. 187.

Schliesslich dürften die Vergleiche der Metallspectren bei verschiedenen Temperaturen Anhaltspunkte gewähren, welche Linien unter sich in Beziehung als Liniengruppen von bestimmten Serien stehen, da wahrscheinlich jene Liniengruppen, deren Intensitäten mit steigender Temperatur im selben Sinne variiren, zu denselben Serien gehören dürften. Dasselbe gilt von den Umkehrungserscheinungen gewisser Linien im Spectrum. Das Bogenspectrum zeigt ausgesprochenere Umkehrungsphänomene, als das Funkenspectrum, weil im ersteren Falle reichliche Dampfmengen auftreten. Umso bemerkenswerter ist die Thatsache, dass im Funken sich gewisse von den beobachteten Cadmiumlinien auffallend leicht umkehren, während andere im Bogenspectrum sehr leicht umkehrbare Linien im Funkenspectrum des Cadmiums keine Umkehrung geben.

Ob für die Entstehung verschiedenartiger Spectren die Temperatur allein, respective der Druck oder die Menge des Metalldampfes ausschlaggebend ist, oder ob nicht vielleicht die Art der elektrischen Erregung der Atome oder deren Ätherhüllen eine Rolle hiebei spielen, ist auf Grund der vorliegenden Beobachtungen kaum zu entscheiden, jedoch hoffen wir durch unsere dem Abschlusse nahen Untersuchungen über variable Quecksilberspectren dieser Frage näher treten zu können.

